

Original document

eJ

# NEW ARYLAMINE COMPOUND AND ORGANOELECTROLUMINESCENT ELEMENT

Publication number: JP2002080433

Publication date: 2002-03-19

Inventor: HOSOKAWA CHISHIO; FUNAHASHI MASAKAZU

Applicant: IDEMITSU KOSAN CO

Classification:





- international: **C07C211/61; C07C225/22; C09K11/06; H01L51/30;  
H05B33/14; H05B33/22; H01L51/50; C07C211/00;  
C07C225/00; C09K11/06; H01L51/05; H05B33/14;  
H05B33/22; H01L51/50; (IPC1-7): C07C211/61;  
C07C225/22; C09K11/06; H05B33/14; H05B33/22**

- european:

Application number: JP20000268833 20000905

Priority number(s): JP20000268833 20000905

Also published as:

 EP1219590 (A:  
 WO0220460 (A:  
 US6515182 (B:  
 US2002137969

[View INPADOC patent family](#)

[Report a data error](#)

## Abstract of JP2002080433

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an organoelectroluminescent element having high lumir high heat resistance, long life and high luminous efficiency, and to provide a new arylamine compo for the element. **SOLUTION:** This new arylamine compound is represented by the general formula (Wherein R1 and R2 are each independently an alkyl, an alkoxy, an aryl, an arylalkyl or an aryloxy to Ar4 are each independently an aryl or a heterocyclic group; and at least two of Ar1 to Ar4 are m biphenyl or an aryl-substituted biphenyl and the rest is biphenyl, but if the aryl-substituted bipheny diaryl-substituted biphenyl, the rest is aryl). The other objective organoelectroluminescent element such that the organic compound layer(s) therein contain the new arylamine compound.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

Description of corresponding document: **EP1219590**

## TECHNICAL FIELD

[0001] The present invention relates to a novel arylamine compound and an organic electroluminesc device and, more particularly, to an organic electroluminescence device having a high luminance, ex heat resistance, a long life and an excellent hole transporting property and emits light at a high effici and a novel arylamine compound providing the advantageous properties to the organic electroluminescence device.

e)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-80433

(P2002-80433A)

(43) 公開日 平成14年3月19日 (2002.3.19)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 7 C 211/61		C 0 7 C 211/61	3 K 0 0 7
225/22		225/22	4 H 0 0 6
C 0 9 K 11/06	6 2 0	C 0 9 K 11/06	6 2 0
	6 6 0		6 6 0
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	B
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 18 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-268833(P2000-268833)

(22) 出願日 平成12年9月5日 (2000.9.5)

(71) 出願人 000183646

出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72) 発明者 細川 地潮

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

(72) 発明者 舟橋 正和

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

(74) 代理人 100078732

弁理士 大谷 保

Fターム(参考) 3K007 AB02 AB14 BB02 BB03 CA01

CA06 CB01 DA01 DB03 FA01

4H006 AA01 AB92 BJ50 BR70 BU46

BU48

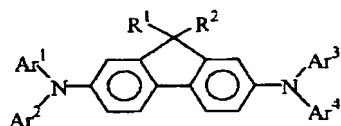
(54) 【発明の名称】 新規アリールアミン化合物及び有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【要約】

【課題】 高輝度で、耐熱性が高く、長寿命で、高発光効率な有機エレクトロルミネッセンス素子及びそれを実現する新規アリールアミン化合物を提供する。

【解決手段】 下記一般式(1)で表される新規アリールアミン化合物、並びに有機化合物層が該新規アリールアミン化合物を含有する有機エレクトロルミネッセンス素子である。

【化1】



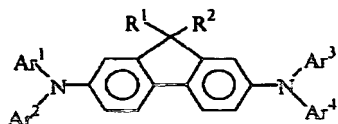
(式中、R<sup>1</sup> 及びR<sup>2</sup> は、それぞれ独立に、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールアルキル基又はアリールオキシ基を表す。Ar<sup>1</sup> ~ Ar<sup>4</sup> は、それぞれ独立に、アリール基又はヘテロ環基を表す。Ar<sup>1</sup> ~ Ar<sup>4</sup> のうち少なくとも2つは、m-ビフェニル又はアリール置換ビフェニルで、残りはビフェニルであるが、該アリール置換ビフェニルがジアリール置換ビフェニル

であるときは、残りはアリール基である。)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で表される新規アリアルアミン化合物。

【化1】

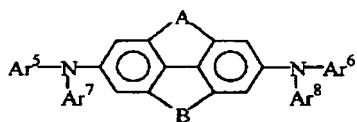


(式中、 $R^1$  及び  $R^2$  は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換の炭素原子数1～30のアルキル基、置換もしくは未置換の炭素原子数1～30のアルコキシ基、置換もしくは未置換の炭素原子数6～40のアリール基、置換もしくは未置換の炭素原子数7～40のアリールアルキル基又は置換もしくは未置換の炭素原子数6～40のアリールオキシ基を表す。 $Ar^1 \sim Ar^4$  は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換の炭素原子数6～40のアリール基又は置換もしくは未置換の炭素原子数5～40のヘテロ環基を表し、それぞれ同一でも異なってもよい。ただし、 $Ar^1 \sim Ar^4$  のうち少なくとも2つは、置換もしくは未置換のm-ピフェニル又はアリール置換ピフェニルで、残りは置換もしくは未置換のピフェニルであるが、該アリール置換ピフェニルがジアリール置換ピフェニルであるときは、残りは置換もしくは未置換のアリール基である。)

【請求項2】 前記一般式(1)の新規アリアルアミン化合物において、 $Ar^1$  及び  $Ar^2$  が置換もしくは未置換のm-ピフェニル、 $Ar^3$  及び  $Ar^4$  が置換もしくは未置換のピフェニルであることを特徴とする請求項1に記載の新規アリアルアミン化合物。

【請求項3】 下記一般式(2)で表される新規アリアルアミン化合物。

【化2】



(式中、A及びBのうち少なくとも一つは、置換もしくは未置換の飽和5員環～飽和8員環を形成する原子団であり、スピロ結合を含んでもよい。ただし、A又はBが飽和5員環を形成する原子団である場合には、A及びB共に環状構造を形成するか又はAもしくはBはスピロ結合を含む。また、A及び/又はBは不飽和6員環を2つ以上含まない。 $Ar^5 \sim Ar^8$  は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換の炭素原子数6～40のアリール基又は置換もしくは未置換の炭素原子数5～40のヘテロ環基を表し、それぞれ同一でも異なってもよい。)

【請求項4】 前記一般式(2)の新規アリアルアミン化合物において、 $Ar^1 \sim Ar^8$  のうち少なくとも2つが、炭素原子数12以上の芳香族炭化水素であることを

特徴とする請求項3に記載の新規アリアルアミン化合物。

【請求項5】 前記一般式(2)の新規アリアルアミン化合物において、 $Ar^1 \sim Ar^8$  のうち少なくとも2つが、置換もしくは未置換のピフェニルであることを特徴とする請求項3に記載の新規アリアルアミン化合物。

【請求項6】 前記一般式(2)の新規アリアルアミン化合物において、 $Ar^1 \sim Ar^8$  のうち少なくとも一つが、ジアリールアミノ基で置換されていることを特徴とする請求項3に記載の新規アリアルアミン化合物。

【請求項7】 一对の電極間に有機化合物層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子であって、該有機化合物層が請求項1又は2に記載の新規アリアルアミン化合物を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項8】 前記有機化合物層が、発光層又は正孔輸送層であることを特徴とする請求項7に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項9】 一对の電極間に有機化合物層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子であって、該有機化合物層が請求項1又は2に記載の新規アリアルアミン化合物と発光材料とを含有する層を有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は新規アリアルアミン化合物及び有機エレクトロルミネッセンス素子に関し、特に、高輝度で、耐熱性が高く、長寿命で、正孔輸送性が優れ高発光効率な有機エレクトロルミネッセンス素子及びそれを実現する新規アリアルアミン化合物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 有機物質を使用した有機エレクトロルミネッセンス(EL)素子は、壁掛テレビの平面発光体やディスプレイのバックライト等の光源として使用され、盛んに開発が行われている。有機材料の電界発光現象は、1963年にポーブ(Pope)らによってアントラセン単結晶で観測され(J. Chem. Phys. 38(1963)2042)、1965年にヘルフリッヒ(Helfinich)とシュナイダー(Schneider)は注入効率の良い溶液電極系を用いることにより比較的強い注入型ELの観測に成功している(Phys. Rev. Lett. 14(1965)229)。それ以来報告されている様に、共役の有機ホスト物質と縮合ベンゼン環を持つ共役の有機活性化剤とで有機発光性物質を形成した研究が行われ、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、テトラセン、ヒレン、ベンゾピレン、クリセン、ピセン、カルバゾール、フルオレン、ピフェニル、ターフェニル、トリフェニレンオキサイド、ジハロピフェニル、トランスースチルベン及び1,4-

ジフェニルブタジエン等有機ホスト物質の例として示され、アントラセン、テトラセン及びペンタセン等が活性化剤の例として挙げられた。しかしこれらの有機発光性物質はいずれも1 $\mu$ mを超える厚さを持つ単一層として存在し、発光には高電界が必要であった。このため、真空蒸着法による薄膜素子の研究が進められた(例えばThin Solid Films 94(1982)171)。しかし、薄膜化は駆動電圧の低減には有効であったが、実用レベルの高輝度の素子を得るには至らなかった。そこでタン(Tang)らは、陽極と陰極との間に2つの極めて薄い膜(正孔輸送層と発光層)を真空蒸着で積層したEL素子を考案し、低い駆動電圧で高輝度を実現した(Appl. Phys. Lett. 51(1987)913もしくは米国特許4356429号)。その後、正孔輸送層と発光層に用いる有機化合物の開発が十数年間進められた結果、実用化レベルの寿命と発光効率が達成された。その結果、有機EL素子は、カーステレオ、携帯電話の表示部などから実用化が開始されている。

【0003】しかしながら、実用面において、発光輝度、長時間使用に対する経時劣化の耐久性などが十分ではなく、さらなる向上が求められている。特に、フルカラーディスプレイ等への応用を考えた場合には、R、G、Bの各色に対して、300cd/m<sup>2</sup>以上の高輝度で数千時間以上の半減寿命を到達することが求められている。これを実現するのが特に困難なのは、青色発光であり、青色発光させるには発光層のエネルギーギャップが2.8eV以上と大きく、正孔輸送層と発光層の間にある正孔注入の際のエネルギー障壁が大きいこと、界面に印加される電界強度は大きく、従来の正孔輸送層では安定に正孔注入ができず改良が求められていた。また、有機EL素子を車搭載することを前提とした場合、100℃以上の高温保存性能に問題があることが指摘されている。この際も従来の正孔輸送層においてはガラス転移温度が低いことが指摘されており、これを100℃以上に改良することのみで対応しようとしたが、不十分であり高温における良好な保存性能は未だ実現していなかった。さらに、正孔輸送層と発光層との相互作用としてエキサイプレックスが生じて、素子の輝度が劣化するという問題もあった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記の課題を解決するためになされたもので、高輝度で、耐熱性が高く、長寿命で、正孔輸送性が優れ高発光効率な有機エレクトロルミネッセンス素子及びそれを実現する新規アリアルアミン化合物を提供することを目的とするものである。

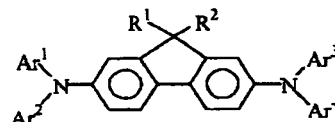
【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記の好ましい性質を有する有機エレクトロルミネッセンス素子

(以下、有機EL素子)を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、特定の構造を有する新規アリアルアミン化合物を有機化合物層に添加すると有機エレクトロルミネッセンス素子の輝度、耐熱性、寿命が向上し、さらに正孔輸送性が向上して高発光効率となることを見出し本発明を完成するに至った。

【0006】すなわち、本発明は、下記一般式(1)で表される新規アリアルアミン化合物、

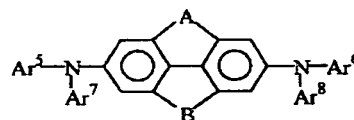
【化3】



【0007】(式中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換の炭素原子数1～30のアルキル基、置換もしくは未置換の炭素原子数1～30のアルコキシ基、置換もしくは未置換の炭素原子数6～40のアリール基、置換もしくは未置換の炭素原子数7～40のアリールアルキル基又は置換もしくは未置換の炭素原子数6～40のアリールオキシ基を表す。Ar<sup>1</sup>～Ar<sup>4</sup>は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換の炭素原子数6～40のアリール基又は置換もしくは未置換の炭素原子数5～40のヘテロ環基を表し、それぞれ同一でも異なってもよい。ただし、Ar<sup>1</sup>～Ar<sup>4</sup>のうち少なくとも2つは、置換もしくは未置換のm-ピフェニル又はアリール置換ピフェニルで、残りは置換もしくは未置換のピフェニルであるが、該アリール置換ピフェニルがジアリール置換ピフェニルであるときは、残りは置換もしくは未置換のアリール基である。)

【0008】並びに、下記一般式(2)で表される新規アリアルアミン化合物。

【化4】



【0009】(式中、A及びBのうち少なくとも一つは、置換もしくは未置換の飽和5員環～飽和8員環を形成する原子団であり、スピロ結合を含んでもよい。ただし、A又はBが飽和5員環を形成する原子団である場合には、A及びB共に環状構造を形成するか又はAもしくはBはスピロ結合を含む。また、A又はBは不飽和6員環を2つ以上含まない。Ar<sup>5</sup>～Ar<sup>8</sup>は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換の炭素原子数6～40のアリール基又は置換もしくは未置換の炭素原子数5～40のヘテロ環基を表し、それぞれ同一でも異なってもよい。)を提供するものである。また、本発明は、一対の電極間に有機化合物層を有する有機EL素子であって、該有機化合物層が前記新規アリアルアミン化合物を含有することを特徴とする有機EL素子をも提供するも

のである。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明の新規アリールアミン化合物は、上記一般式(1)又は(2)で表される。一般式(1)において、 $R^1$  及び $R^2$  は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換の炭素原子数1~30のアルキル基、置換もしくは未置換の炭素原子数1~30のアルコキシ基、置換もしくは未置換の炭素原子数6~40のアリール基、置換もしくは未置換の炭素原子数7~40のアリールアルキル基又は置換もしくは未置換の炭素原子数6~40のアリールオキシ基を表す。アルキル基としては、例えばメチル、エチル、*n*-プロピル、*i*-s-o-プロピル等、アルコキシ基としては、メトキシ、エトキシ等、アリール基としてはフェニル、ビフェニル、ナフチル等、アリールアルキル基としては、ベンジル、 $\alpha$ -メチルベンジル、 $\alpha$ -エチルベンジル、 $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル、4-メチルベンジル、4-エチルベンジル、2-tert-ブチルベンジル、4-n-オクチルベンジル、ナフチルメチル、ジフェニルメチル等、アリールオキシ基としては、フェノキシ、ナフチルオキシ、アン

スクルオキシ、ビレニルオキシ、ビフェニルオキシ、フルオランテニルオキシ、クリセニルオキシ、ペリレニルオキシ等が挙げられる。

【0011】また、これら各基の置換基としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子等のハロゲン原子、メチル、エチル、*n*-プロピル、*i*-s-o-プロピル等のアルキル基、メトキシ、エトキシ等のアルコキシ基、フェノキシ等のアリールオキシ基、ベンジル、フェネチル、フェニルプロピル等のアリールアルキル基、ニトロ基、シアノ基、ジメチルアミノ基、ジベンジルアミノ基、ジフェニルアミノ基、モルホリノ基等の置換アミノ基、フェニル基、トルイル基、ビフェニル基、ナフチル基、アンスリル基、ビレニル基等のアリール基、ビリジル基、チエニル基、フリル基、キノリル基、カルバゾリル基等のヘテロ環基などが挙げられる。

【0012】また、一般式(1)において、 $A r^1 \sim A r^4$  は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換の炭素原子数6~40のアリール基又は置換もしくは未置換の炭素原子数5~40のヘテロ環基を表し、それぞれ同一でも異なってもよい。アリール基及びヘテロ環基としては、例えばフェニル基、トルイル基、ビフェニル基、ナフチル基、アンスリル基、ビレニル基等のアリール基、アリール基、ビリジル基、チエニル基、フリル基、キノリル基、カルバゾリル基等のヘテロ環基などが挙げ

られる。一般式(1)において、 $A r^1 \sim A r^4$  のうち少なくとも2つは、置換もしくは未置換の*m*-ビフェニル又はアリール置換ビフェニルで、残りは置換もしくは未置換のビフェニルであるが、該アリール置換ビフェニルがジアリール置換ビフェニルであるときは、残りは置換もしくは未置換のアリール基である。

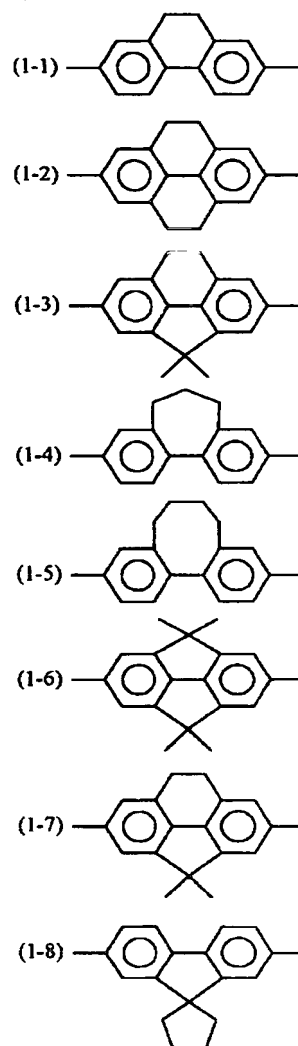
【0013】 $A r^1 \sim A r^4$  を表す基における置換基としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子等のハロゲン原子、メチル、エチル、*n*-プロピル、*i*-s-o-プロピル等のアルキル基、メトキシ、エトキシ等のアルコキシ基、フェノキシ等のアリールオキシ基、ベンジル、フェネチル、フェニルプロピル等のアリールアルキル基、ニトロ基、シアノ基、ジメチルアミノ基、ジベンジルアミノ基、ジフェニルアミノ基、モルホリノ基等の置換アミノ基、フェニル基、トルイル基、ビフェニル基、ナフチル基、アンスリル基、ビレニル基、フルオランテニル基等のアリール基、ビリジル基、チエニル基、フリル基、キノリル基、カルバゾリル基等のヘテロ環基などが挙げられる。さらに、アリール置換ビフェニルにおけるアリール置換基としては、例えばフェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、アンスリル基、フルオレニル基等が挙げられる。 $A r^1$  及び $A r^2$  は、置換もしくは未置換の*m*-ビフェニル、 $A r^3$  及び $A r^4$  は、置換もしくは未置換のビフェニルであることが好ましい。

【0014】一般式(2)において、A及びBのうち少なくとも一つは、置換もしくは未置換の飽和5員環~飽和8員環を形成する原子団であり、スピロ結合を含んでもよい。ただし、A又はBが飽和5員環を形成する原子団である場合には、A及びB共に環状構造を形成するか又はAもしくはBはスピロ結合を含む。また、A又はBは不飽和6員環を2つ以上含まない。ここで、スピロ結合とは、2つの飽和環状構造が1個の炭素又はSi等の原子を共有して結合している状態である。本発明の新規アリールアミン化合物において、特にA又はBがスピロ結合を含むことが好ましい。A又はBを形成する原子としては、炭素原子の他、Si、O、S、N、B、P等が挙げられ、これらの原子は飽和環状構造の一部を形成していてもよいし、この飽和環状構造がアルキル基、アルコキシ基、アリール基等の置換基を有していてもよい。

【0015】以上のような、A及び/又はBを含むビフェニル構造の例を以下に示す。

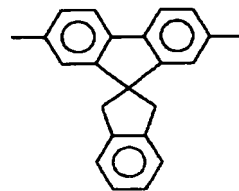
【化5】

7

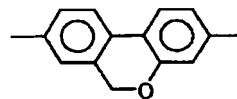


【0016】

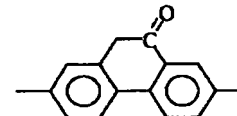
(1-9)



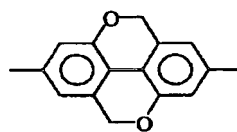
(1-10)



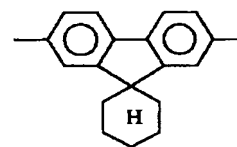
(1-11)



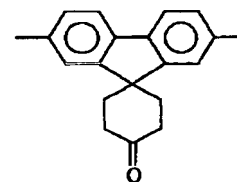
(1-12)



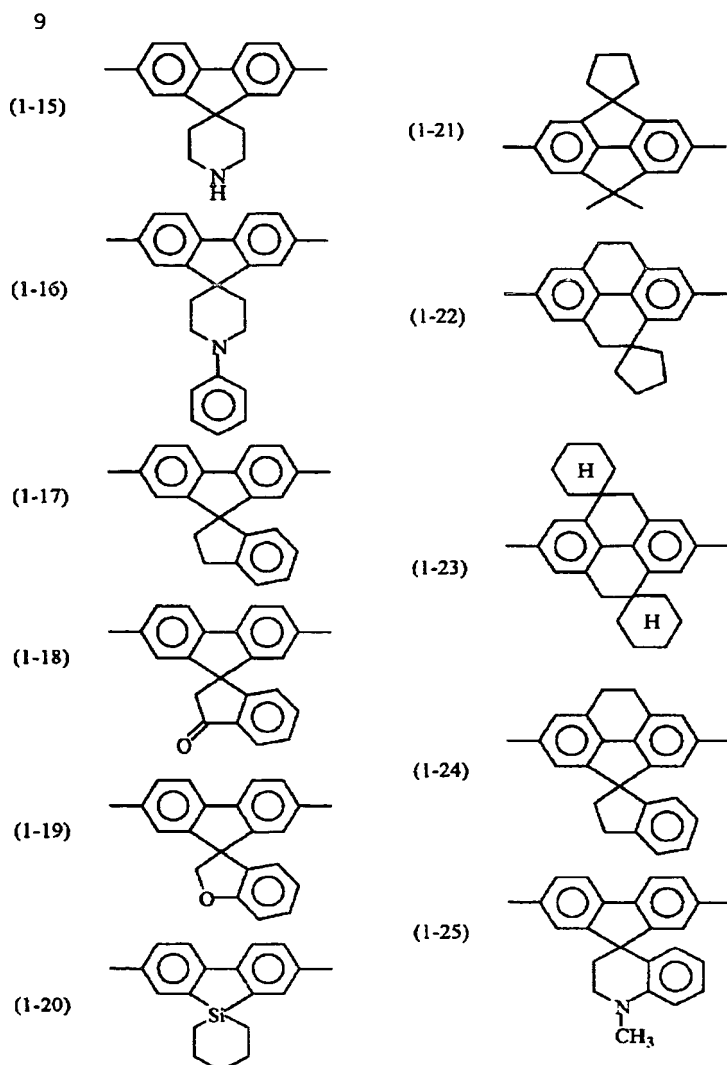
(1-13)



(1-14)



【化6】



【0017】一般式(2)において、 $Ar^5 \sim Ar^8$ は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換の炭素原子数6～40のアリール基又は置換もしくは未置換の炭素原子数5～40のヘテロ環基を表し、それぞれ同一でも異なってもよい。置換もしくは未置換のアリール基としては、フェニル、ビフェニル、ターフェニル、ナフチル、アンスリル、フルオレニル、フルオランテニル等が挙げられる。置換もしくは未置換のヘテロ環基としては、ビリジル、フリル、チエニル、カルバゾリル等が挙げられる。また、これら各基の置換基としては、例えば

40

フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子等のハロゲン原子、メチル、エチル、*n*-プロピル、*i*so-プロピル等のアルキル基、メトキシ、エトキシ等のアルコキシ基、フェノキシ等のアリールオキシ基、ベンジル、フェネチル、フェニルプロピル等のアリールアルキル基、ニトロ基、シアノ基、ジメチルアミノ基、ジベンジルアミノ基、ジフェニルアミノ基、モルホリノ基等の置換アミノ基、フェニル基、トルイル基、ビフェニル基、ナフチル基、アンスリル基、ビレニル基等のアリール基、ビリジル基、チエニル基、フリル基、キノリル基、カルバ

ゾリル基等のヘテロ環基などが挙げられる。

【0018】一般式(2)の新規アリールアミン化合物において、 $Ar^5 \sim Ar^8$ のうち少なくとも2つが、炭素原子数12以上の芳香族炭化水素であることが好ましい。また、特に好ましいのは、 $Ar^5 \sim Ar^8$ のうち少なくとも2つが、置換もしくは未置換のビフェニル、 $Ar^5 \sim Ar^8$ のうち少なくとも一つが、ジアリールアミノ基で置換されている新規アリールアミン化合物である。

40

【0019】本発明の有機EL素子は、一对の電極間に有機化合物層を有する有機EL素子であって、該有機化合物層が前記新規アリールアミン化合物を含有する。前記有機化合物層が発光層又は正孔輸送層であることが好ましい。また、前記有機化合物層が前記新規アリールアミン化合物と発光材料とを含有する層を有することも好ましい。前記新規アリールアミン化合物を、有機化合物層の少なくとも一層に含有させると有機EL素子の輝度、耐熱性、寿命、発光効率が向上するのは、該アリールアミン化合物が、正孔輸送性に優れ、安定に正孔注入ができる上、ガラス転移点が高く、発光材料と相互作用

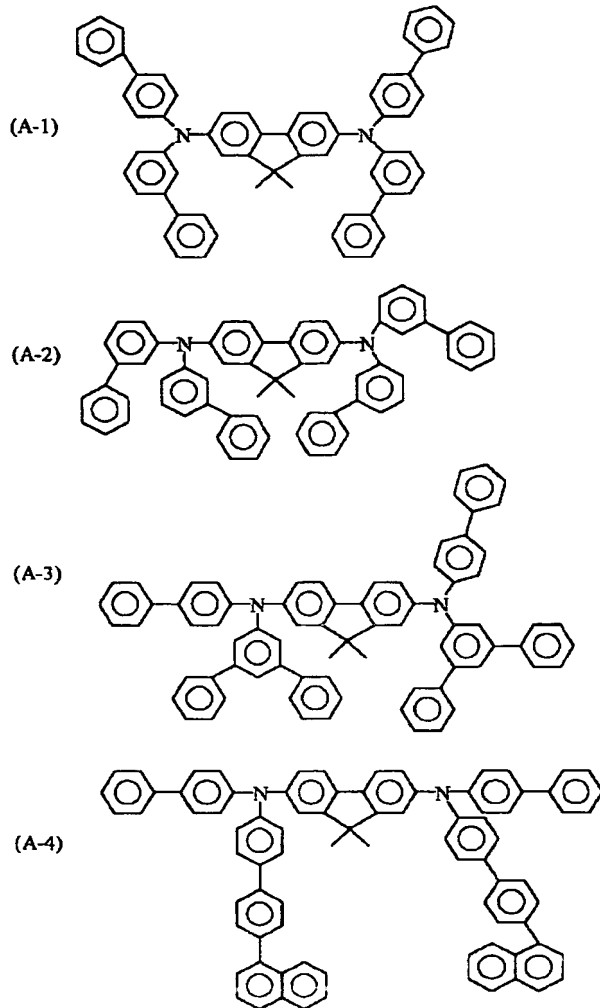
50

しにくく、相互作用により生じる無輻射遷位が避けられるからである。

【0020】以下に、本発明の新規アリールアミン化合物において、一般式(1)の代表例(A-1)～(A-13)及び一般式(2)の代表例(B-1)～(B-20)を例示するが、本発明はこれらの代表例に限定されるものではない。

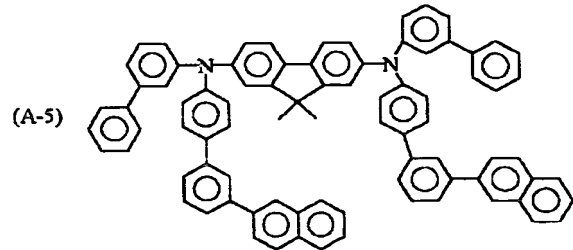
【0021】

【化7】

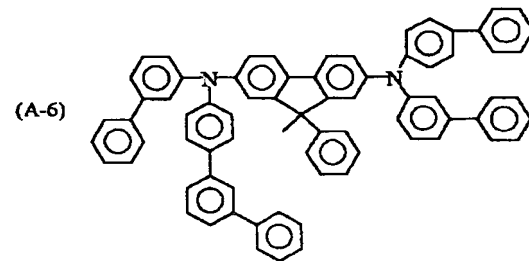


【0022】

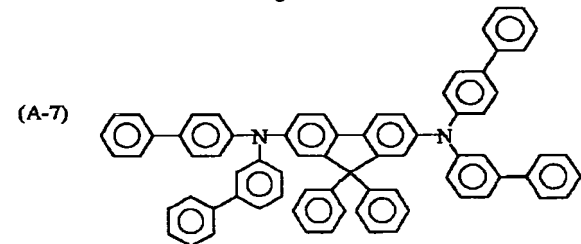
【化8】



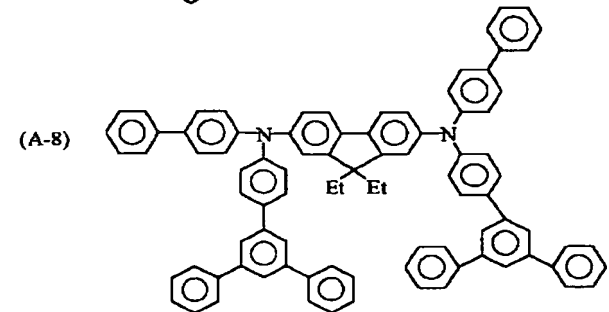
10



20



30



【0023】

【化9】

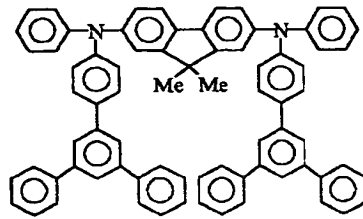


(8)

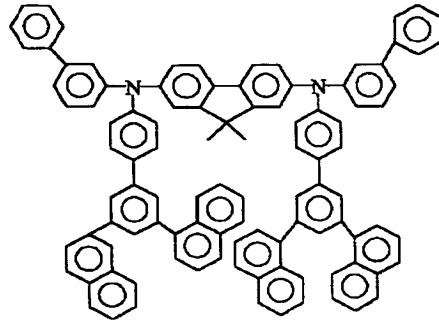
13

14

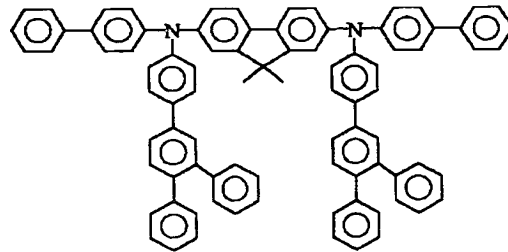
(A-9)



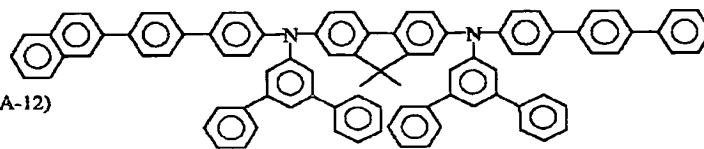
(A-10)



(A-11)



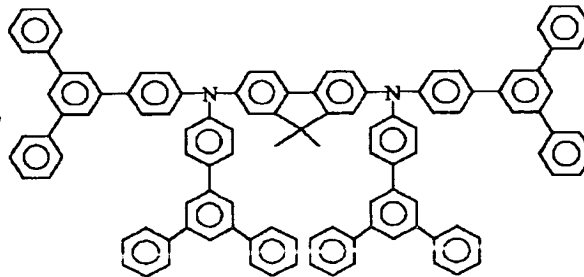
(A-12)



[0024]

\*30\* [化10]

(A-13)

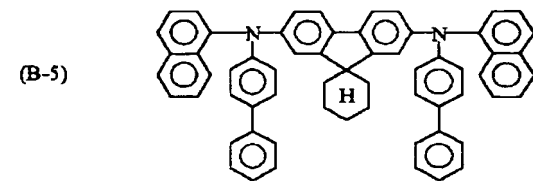
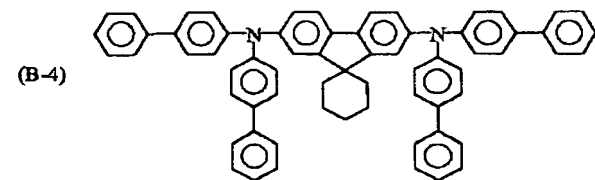
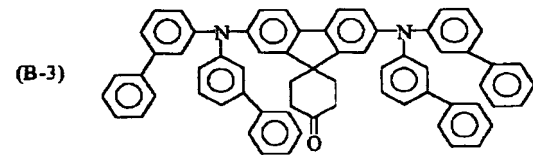
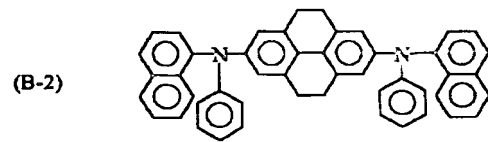
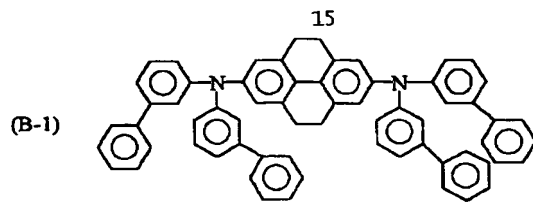


[0025]

[化11]

(9)

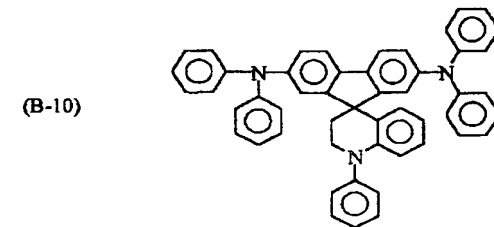
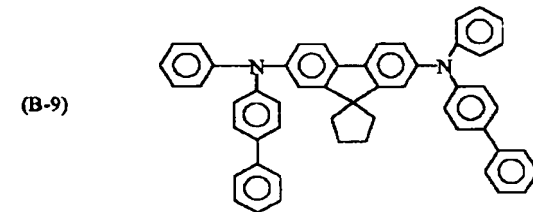
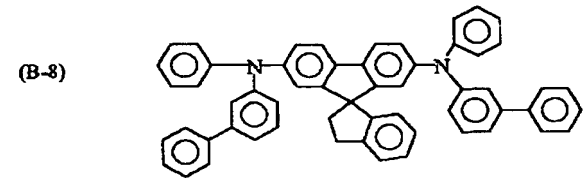
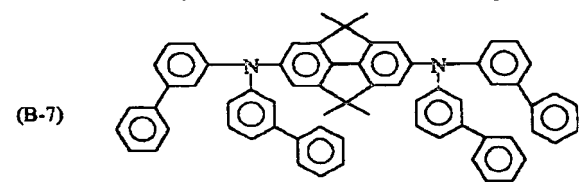
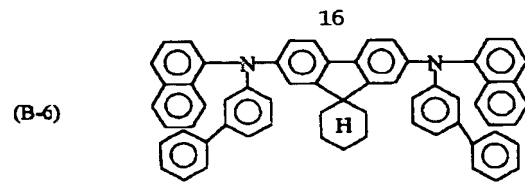
特開 2002-80433



[0026]

[化12]

10



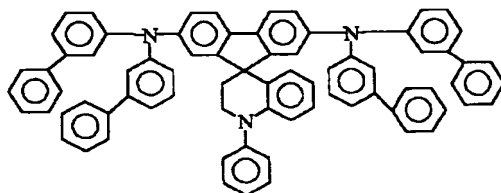
30

[0027]

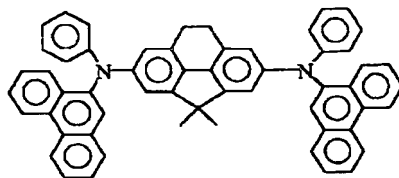
[化13]

17

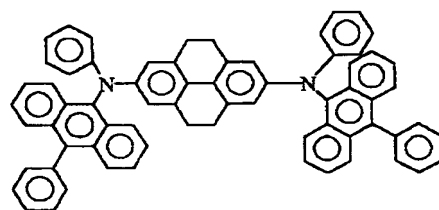
(B-11)



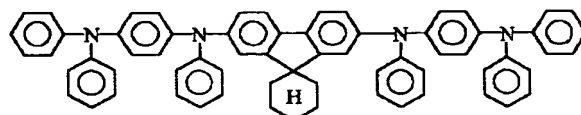
(B-12)



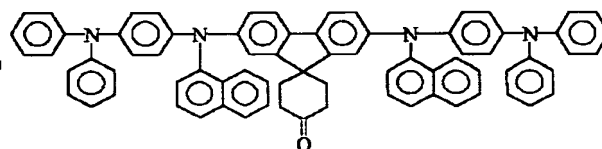
(B-13)



(B-14)



(B-15)

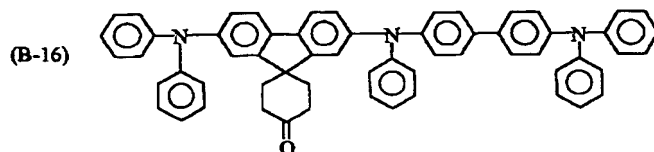


【0028】

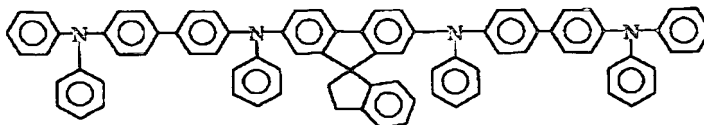
【化14】

19

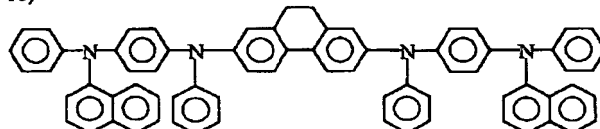
20



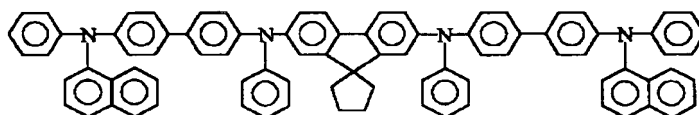
(B-17)



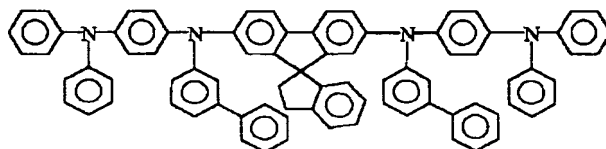
(B-18)



(B-19)



(B-20)



【0029】本発明の有機EL素子は、陽極と陰極間に単層もしくは多層の有機化合物層を形成した素子である。単層型の場合、陽極と陰極との間に発光層を設けている。発光層は、発光材料を含有し、それに加えて陽極から注入した正孔、もしくは陰極から注入した電子を発光材料まで輸送させるために、正孔注入材料もしくは電子注入材料を含有しても良い。しかしながら、発光材料は、極めて高い蛍光量子効率、高い正孔輸送能力および電子輸送能力を併せ持ち、均一な薄膜を形成することが好ましい。多層型の有機EL素子は、(陽極/正孔注入層/発光層/陰極)、(陽極/発光層/電子注入層/陰極)、(陽極/正孔注入層/発光層/電子注入層/陰極)の多層構成で積層したものがある。

【0030】発光層には、必要に応じて、本発明の新規アリールアミン化合物に加えてさらなる公知の発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料や電子注入材料を使用することもできる。この新規アリールアミン化合物の好ましい使用法としては、発光層、電子注入層、正孔輸送層又は正孔注入層のいずれかの層に、濃度0.5～100重量%で添加する。さらに好ましくは、濃度50～100重量%である。有機EL素子は、多層構造にすることにより、クエンチングによる輝度や寿命の低下を防

ぐことができる。必要があれば、発光材料、他のドーピング材料、正孔注入材料や電子注入材料を組み合わせ使用することができる。また、他のドーピング材料により、発光輝度や発光効率の向上、赤色や白色の発光を得ることもできる。また、正孔注入層、発光層、電子注入層は、それぞれ二層以上の層構成により形成されても良い。その際には、正孔注入層の場合、電極から正孔を注入する層を正孔注入層、正孔注入層から正孔を受け取り発光層まで正孔を輸送する層を正孔輸送層と呼ぶ。同様に、電子注入層の場合、電極から電子を注入する層を電子注入層、電子注入層から電子を受け取り発光層まで電子を輸送する層を電子輸送層と呼ぶ。これらの各層は、材料のエネルギー準位、耐熱性、有機化合物層もしくは金属電極との密着性等の各要因により選択されて使用される。

【0031】前記新規アリールアミン化合物と共に有機化合物層に使用できる発光材料またはホスト材料としては、縮合多環芳香族があり、例えばアントラセン、ナフタレン、フェナントレン、ヒレン、テトラセン、ペンタセン、コロネン、クリセン、フルオレセイン、ペリレン、ルブレン及びそれらの誘導体がある。さらに、フタロペリレン、ナフタロペリレン、ペリノン、フタロペリ

30

40

50

ノン、ナフタロペリノン、ジフェニルブタジエン、テトラフェニルブタジエン、クマリン、オキサジアゾール、アルダジン、ビスベンゾキサゾリン、ビススチリル、ピラジン、シクロペンタジエン、キノリン金属錯体、アミノキノリン金属錯体、ベンゾキノリン金属錯体、イミン、ジフェニルエチレン、ビニルアントラセン、ジアミノカルバゾール、ピラン、チオピラン、ポリメチン、メロシアン、イミダゾールキレート化オキシノイド化合物、キナクリドン、ルブレネ、スチルベン系誘導体及び蛍光色素等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0032】公知の正孔注入材料としては、正孔を輸送する能力を持ち、陽極からの正孔注入効果、発光層または発光材料に対して優れた正孔注入効果を有し、発光層で生成した励起子の電子注入層または電子注入材料への移動を防止し、かつ薄膜形成能力の優れた化合物が好ましい。具体的には、フタロシアニン誘導体、ナフタロシアニン誘導体、ボルフィリン誘導体、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、イミダゾロン、イミダゾールチオン、ピラゾリン、ピラゾロン、テトラヒドロイミダゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、ヒドラゾン、アシルヒドラゾン、ポリアリーールアルカン、スチルベン、ブタジエン、ベンジジン型トリフェニルアミン、スチリルアミン型トリフェニルアミン、ジアミン型トリフェニルアミン等と、それらの誘導体、およびポリビニルカルバゾール、ポリシラン、導電性高分子等の高分子材料が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0033】本発明の有機EL素子において使用できる公知の正孔注入材料の中で、さらに効果的な正孔注入材料は、芳香族三級アミン誘導体もしくはフタロシアニン誘導体である。芳香族三級アミン誘導体の具体例は、トリフェニルアミン、トリトリルアミン、トリルジフェニルアミン、N, N' -ジフェニル-N, N' - (3-メチルフェニル) -1, 1' -ビフェニル-4, 4' -ジアミン、N, N, N', N' - (4-メチルフェニル) -1, 1' -フェニル-4, 4' -ジアミン、N, N, N', N' - (4-メチルフェニル) -1, 1' -ビフェニル-4, 4' -ジアミン、N, N' -ジナフチル-1, 1' -ビフェニル-4, 4' -ジアミン、N, N' - (メチルフェニル) -N, N' - (4-n-ブチルフェニル) -フェナントレン-9, 10-ジアミン、N, N-ビス(4-ジ-4-トリルアミノフェニル) -4-フェニル-シクロヘキサン等、もしくはこれらの芳香族三級アミン骨格を有したオリゴマーもしくはポリマーであるが、これらに限定されるものではない。フタロシアニン(Pc)誘導体の具体例は、H<sub>2</sub>Pc、CuPc、CoPc、NiPc、ZnPc、PdPc、FePc、MnPc、ClAlPc、ClGaPc、ClInPc、ClSnPc、Cl<sub>2</sub>S

iPc、(HO)AlPc、(HO)GaPc、VOPc、TiOPc、MoOPc、GaPc-O-GaPc等のフタロシアニン誘導体およびナフタロシアニン誘導体であるが、これらに限定されるものではない。

【0034】公知の電子注入材料としては、電子を輸送する能力を持ち、陰極からの電子注入効果、発光層または発光材料に対して優れた電子注入効果を有し、発光層で生成した励起子の正孔注入層への移動を防止し、かつ薄膜形成能力の優れた化合物が好ましい。具体的には、フルオレノン、アントラキノジメタン、ジフェノキノ、チオピランジオキシド、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、ペリレンテトラカルボン酸、フレオレニリデンメタン、アントラキノジメタン、アントロン等とそれらの誘導体が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、正孔注入材料に電子受容物質を、電子注入材料に電子供与性物質を添加することにより電荷注入性を向上させることもできる。

【0035】本発明の有機EL素子において、さらに効果的な公知の電子注入材料は、金属錯体化合物もしくは含窒素五員環誘導体である。金属錯体化合物の具体例は、8-ヒドロキシキノリナートリチウム、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)亜鉛、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)銅、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)マンガン、トリス(8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム、トリス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム、トリス(8-ヒドロキシキノリナート)ガリウム、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナート)ベリリウム、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナート)亜鉛、ビス(2-メチル-8-キノリナート)クロロガリウム、ビス(2-メチル-8-キノリナート)(o-クレゾラート)ガリウム、ビス(2-メチル-8-キノリナート)(1-ナフトラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリナート)(2-ナフトラート)ガリウム等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0036】また、含窒素五員環誘導体は、オキサゾール、チアゾール、オキサジアゾール、チアジアゾールもしくはトリアゾール誘導体が好ましい。具体的には、2, 5-ビス(1-フェニル)-1, 3, 4-オキサゾール、ジメチルPOPOP、2, 5-ビス(1-フェニル)-1, 3, 4-チアゾール、2, 5-ビス(1-フェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4"-ビフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、2, 5-ビス(1-ナフチル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、1, 4-ビス[2-(5-フェニルオキサジアゾリル)]ベンゼン、1, 4-ビス[2-(5-フェニルオキサジアゾリル)-4-tert-ブチルベンゼン]、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4"-ビフェニル)

ル) - 1, 3, 4-チアジアゾール、2, 5-ビス(1-ナフチル) - 1, 3, 4-チアジアゾール、1, 4-ビス[2-(5-フェニルチアジアゾリル)]ベンゼン、2-(4'-tert-ブチルフェニル) - 5-(4"-ビフェニル) - 1, 3, 4-トリアゾール、2, 5-ビス(1-ナフチル) - 1, 3, 4-トリアゾール、1, 4-ビス[2-(5-フェニルトリアゾリル)]ベンゼン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。本発明においては、発光層と電極との間に無機化合物層を電荷注入性向上のために設けてもよい。

このような無機化合物層としては、アルカリ金属化合物(フッ化物、酸化物など)、アルカリ土類金属化合物などがあり、具体的にはLiF、Li<sub>2</sub>O、RaO、SrO、BaF<sub>2</sub>、SrF<sub>2</sub>などが挙げられる。

【0037】有機EL素子の陽極に使用される導電性材料としては、4eVより大きな仕事関数を持つものが適しており、炭素、アルミニウム、バナジウム、鉄、コバルト、ニッケル、タングステン、銀、金、白金、パラジウム等およびそれらの合金、ITO基板、NESA基板に使用される酸化スズ、酸化インジウム等の酸化金属、さらにはポリチオフェンやポリピロール等の有機導電性樹脂が用いられる。陰極に使用される導電性物質としては、4eVより小さな仕事関数を持つものが適しており、マグネシウム、カルシウム、錫、鉛、チタニウム、イットリウム、リチウム、ルテニウム、マンガン、アルミニウム等およびそれらの合金が用いられるが、これらに限定されるものではない。合金としては、マグネシウム/銀、マグネシウム/インジウム、リチウム/アルミニウム等が代表例として挙げられるが、これらに限定されるものではない。合金の比率は、蒸着源の温度、雰囲気、真空度等により制御され、適切な比率に選択される。陽極および陰極は、必要があれば二層以上の層構成により形成されていてもよい。

【0038】有機EL素子では、効率良く発光させるために、少なくとも一方の面は素子の発光波長領域において充分透明にすることが望ましい。また、基板も透明であることが望ましい。透明電極は、上記の導電性材料を使用して、蒸着やスパッタリング等の方法で所定の透光性が確保するように設定する。発光面の電極は、光透過率を10%以上にすることが望ましい。基板は、機械的、熱的強度を有し、透明性を有するものであれば限定されるものではないが、ガラス基板および透明性樹脂フィルムがある。透明性樹脂フィルムとしては、ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-ビニルアルコール共重合体、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリヒニルアルコール、ポリヒニルフチラル、ナイロン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリサルホン、ポリ

エーテルサルフォン、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、ポリビニルフルオリド、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオリド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリイミド、ポリプロピレン等が挙げられる。

【0039】本発明の有機EL素子は、温度、湿度、雰囲気等に対する安定性の向上のために、素子の表面に保護層を設けたり、シリコンオイル、樹脂等により素子全体を保護することも可能である。有機EL素子の各層の形成は、真空蒸着、スパッタリング、プラズマ、イオンプレーティング等の乾式成膜法やスピンコーティング、ディッピング、フローコーティング等の湿式成膜法のいずれの方法を適用することができる。膜厚は特に限定されるものではないが、適切な膜厚に設定する必要がある。膜厚が厚すぎると、一定の光出力を得るために大きな印加電圧が必要になり効率が悪くなる。膜厚が薄すぎるとピンホール等が発生して、電界を印加しても充分な発光輝度が得られない。通常の膜厚は5nmから10μmの範囲が適しているが、10nmから0.2μmの範囲がさらに好ましい。

【0040】湿式成膜法の場合、各層を形成する材料を、エタノール、クロロホルム、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の適切な溶媒に溶解または分散させて薄膜を形成するが、その溶媒はいずれであっても良い。また、いずれの有機薄膜層においても、成膜性向上、膜のピンホール防止等のため適切な樹脂や添加剤を使用しても良い。使用の可能な樹脂としては、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリスルホン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、セルロース等の絶縁性樹脂およびそれらの共重合体、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリシラン等の光導電性樹脂、ポリチオフェン、ポリピロール等の導電性樹脂を挙げられる。また、添加剤としては、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤等を挙げられる。

【0041】本発明の有機EL素子は、例えば壁掛けテレビのフラットパネルディスプレイ等の平面発光体、複写機、プリンター、液晶ディスプレイのバックライト又は計器類等の光源、表示板、標識灯等に利用できる。

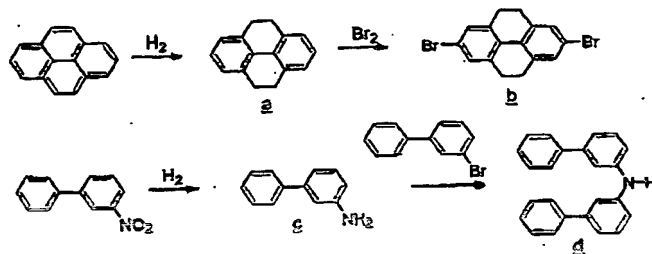
【0042】

【実施例】以下、本発明を合成例及び実施例に基づいてさらに詳細に説明する。

合成例1(化合物(B-1))

中間体b、中間体dの反応経路を以下に示す。

【化15】



#### 中間体aの合成

オートクレープ中に、ピレン19.5g(96mmol)、Pd/C(5%)7.8g及びデカリン100ミリリットルを仕込み、水素圧70kg/cm<sup>2</sup>の条件下、160℃にて2時間反応させた。反応終了後に触媒を除去し、クロロホルム300ミリリットルで洗浄した。次いでクロロホルムを減圧留去し、残さのデカリン溶液を氷冷し、析出晶を濾取、エタノールを洗浄後、加熱乾燥し目的とする中間体a13gを得た(収率64%)。

#### 中間体bの合成

中間体a12.6g(60mmol)を精製水1リットルに懸濁し、FeCl<sub>3</sub>・H<sub>2</sub>O0.2gを添加した。次いで、臭素6.3ミリリットル(2当量)/精製水3リットルの水溶液を室温にて滴下した。その後、同温で一晩反応させた。反応終了後、析出晶を濾取、水洗、エタノールを洗浄後、加熱乾燥し目的とする中間体b3.2gを得た(収率14%)。

#### 【0043】中間体cの合成

3-ニトロジフェニル13g(65mmol)のエタノール75ミリリットル懸濁液中に、Pd/C(7.5%)1gを仕込み、30℃以下にて水素を吹き込みながら7時間反応させた。反応液を濾過し、Pd/C除去した後、溶媒を減圧留去し、目的とする中間体c10.8gを得た(収率98%)。

#### 中間体dの合成

アルゴン気流下、冷却管付き300ミリリットル三口フラスコ中に、中間体C6.8g(40mmol)、3-ブロモフェニル9.2g(40mmol)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム1.1g(1.5mmol)、トリ-*o*-トルイルホスフィン0.72g(3mmol)、*t*-ブトキシナトリウム3.8g(40mmol)、乾燥トルエン100ミリリットルを加えた後、100℃にて一晩加熱攪拌した。反応終了後、析出した結晶を濾取し、メタノール100ミリリットルにて洗浄し、中間体d11.8g(収率90%)を得た。

#### 化合物(B-1)の合成

アルゴン気流下、冷却管付き300ミリリットル三口フラスコ中に、中間体b3.6g(10mmol)、中間体d6.5g(20mmol)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム0.27g(1.5mmol)、トリ-*o*-トルイルホスフィン0.18g(3mmol)

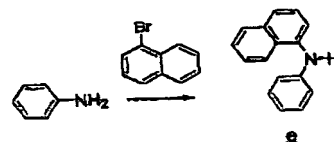
0.1%)、*t*-ブトキシナトリウム2.9g(30mmol)、乾燥トルエン100ミリリットルを加えた後、100℃にて一晩加熱攪拌した。反応終了後、析出した結晶を濾取し、メタノール100ミリリットルにて洗浄し、黄色粉末5.0gを得た。このものは、NMR、IR及びFD-MS(フィールドディリブションマスペクトル)の測定により、化合物(B-1)と同一であると判定された(収率60%)。

#### 【0044】合成例2(化合物(B-2))

#### 中間体eの合成

中間体eの反応経路を以下に示す。

#### 【化16】



アルゴン気流下、冷却管付き300ミリリットル三口フラスコ中に、アニリン3.7g(40mmol)、1-ブロモナフタレン8.2g(40mmol)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム1.1g(1.5mmol)、トリ-*o*-トルイルホスフィン0.72g(3mmol)、*t*-ブトキシナトリウム3.8g(40mmol)、乾燥トルエン100ミリリットルを加えた後、100℃にて一晩加熱攪拌した。反応終了後、析出した結晶を濾取し、メタノール100ミリリットルにて洗浄し、中間体e8.3g(収率95%)を得た。

#### 化合物(B-2)の合成

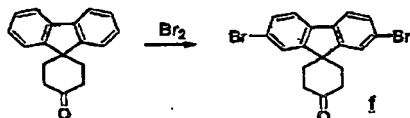
アルゴン気流下、冷却管付き300ミリリットル三口フラスコ中に、中間体b3.6g(10mmol)、中間体e4.4g(20mmol)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム0.27g(1.5mmol)、トリ-*o*-トルイルホスフィン0.18g(3mmol)、*t*-ブトキシナトリウム1.9g(20mmol)、乾燥トルエン100ミリリットルを加えた後、100℃にて一晩加熱攪拌した。反応終了後、析出した結晶を濾取し、メタノール100ミリリットルにて洗浄し、黄色粉末4.5gを得た。このものは、NMR、IR及びFD-MSの測定により、化合物(B-2)と同一であると判定された(収率70%)。

#### 【0045】合成例3(化合物(B-3))

## 中間体fの合成

中間体fの反応経路を以下に示す。

【化17】



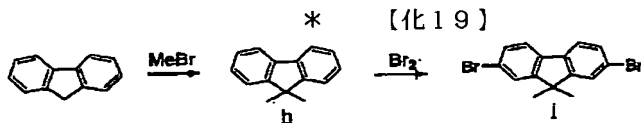
遮光した1リットル三口フラスコ中に、スピロ〔シクロヘキサン-1,9'-フルオレン〕-4-オン (Journal of Organic Chemistry 26, 3280 (1961)) 12.4 g (50 mmol)、クロロホルム100ミリリットル、FeCl<sub>3</sub> 0.2 gを仕込んだ。次いで、臭素24 g (0.15 mol)を0℃にて滴下した。その後、室温で一晩反応させた。反応終了後、析出物を濾取、水洗、エタノールを洗浄後、加熱乾燥し目的とする中間体f 6.0 gを得た (収率30%)。

## 化合物(B-3)の合成

アルゴン気流下、冷却管付き300ミリリットル三口フラスコ中に、中間体f 4.1 g (10 mmol)、中間体d 6.4 g (20 mmol)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム0.27 g (1.5 mol%)、トリ-*o*-ートルイルホスフィン0.18 g (3 mol%)、*t*-ブトキシナトリウム1.9 g (20 mmol)、乾燥トルエン100ミリリットルを加えた後、100℃にて一晩加熱攪拌した。反応終了後、析出した結晶を濾取し、メタノール100ミリリットルにて洗浄し、黄色粉末4.4 gを得た。このものは、NMR、IR及びFD-MSの測定により、化合物(B-3)と同一とされた (収率50%)。

【0046】合成例4 (化合物(B-4))

## 中間体gの合成

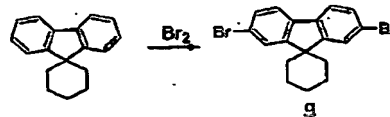


## 中間体hの合成

アルゴン気流下、500ミリリットル三口フラスコ中に、フルオレン22 g (0.13 mmol)、乾燥THF 100ミリリットルを仕込み-78℃に冷却した。ここに、*n*-ブチルリチウム(2.6M ヘキサン) 120ミリリットル(0.32 mol)を滴下した。同温にて1時間攪拌した後、メチルプロピド28 g (0.3 mol)/THF 60ミリリットル溶液を-78℃にて滴下した。その後、徐々に室温に戻し、室温にて一晩攪拌した。反応終了後、反応液を水1リットルに注入し、IPE抽出、飽和食塩水洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥留去した。残さをカラムクロマトグラフィー(シリカゲル、展開溶媒:ヘキサン)にて精製し、中間体h 25 g (収率98%)を得た。

\* 中間体gの反応経路を以下に示す。

【化18】



遮光した1リットル三口フラスコ中に、スピロ〔シクロヘキサン-1,9'-フルオレン〕 (Journal of Organic Chemistry 26, 3280 (1961)) 11.7 g (50 mmol)、クロロホルム100ミリリットル、FeCl<sub>3</sub> 0.2 gを仕込んだ。次いで、臭素24 g (0.15 mol)を0℃にて滴下した。その後、室温で一晩反応させた。反応終了後、析出物を濾取、水洗、エタノールを洗浄後、加熱乾燥し目的とする中間体g 9.8 gを得た (収率50%)。

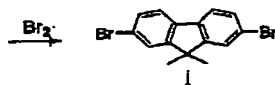
## 化合物(B-4)の合成

アルゴン気流下、冷却管付き300ミリリットル三口フラスコ中に、中間体g 3.9 g (10 mmol)、中間体d 6.4 g (20 mmol)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム0.27 g (1.5 mol%)、トリ-*o*-ートルイルホスフィン0.18 g (3 mol%)、*t*-ブトキシナトリウム1.9 g (20 mmol)、乾燥トルエン100ミリリットルを加えた後、100℃にて一晩加熱攪拌した。反応終了後、析出した結晶を濾取し、メタノール100ミリリットルにて洗浄し、黄色粉末6.1 gを得た。このものは、NMR、IR及びFD-MSの測定により、化合物(B-4)と同一とされた (収率70%)。

【0047】合成例5 (化合物(A-2))

中間体h、中間体iの反応経路を以下に示す。

【化19】



## 中間体iの合成

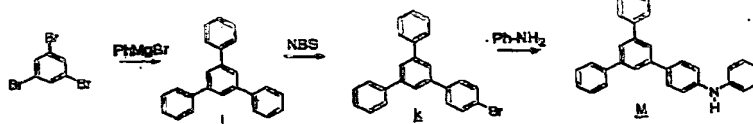
遮光した1リットル三口フラスコ中に、中間体h 9.7 g (50 mmol)、クロロホルム100ミリリットル、FeCl<sub>3</sub> 0.2 gを仕込んだ。次いで、臭素24 g (0.15 mol)を0℃にて滴下した。その後、室温で一晩反応させた。反応終了後、析出物を濾取、水洗、エタノールを洗浄後、加熱乾燥し目的とする中間体i 15 gを得た (収率85%)。

## 化合物(A-2)の合成

アルゴン気流下、冷却管付き300ミリリットル三口フラスコ中に、中間体i 3.5 g (10 mmol)、中間体d 6.4 g (20 mmol)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム0.27 g (1.5 mol%)、トリ-*o*-ートルイルホスフィン0.18 g (3 mol%)、*t*-ブトキシナトリウム1.9 g (20 mmol)、乾燥トルエン100ミリリットルを加えた後、100℃にて一晩加熱攪拌した。反応終了後、析出した結晶を濾取し、メタノール100ミリリットルにて洗浄し、黄色粉末6.1 gを得た。このものは、NMR、IR及びFD-MSの測定により、化合物(A-2)と同一とされた (収率70%)。



0.1%)、*t*-ブトキシナトリウム 1.9 g (20 mmol)、乾燥トルエン 100 ミリリットルを加えた後、100℃にて一晩加熱撹拌した。反応終了後、析出した結晶を濾取し、メタノール 100 ミリリットルにて洗浄し、黄色粉末 6.6 g を得た。このものは、NMR、IR 及び FD-MS の測定により、化合物 (A-2) と同\*



#### 中間体 j の合成

アルゴン気流下、冷却管付き 1 リットル三口フラスコ中に、1, 3, 5-トリプロモベンゼン 31 g (0.1 mol)、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム 4 g (5 mmol)、ジイソブチルアルミニウムヒドライド/トルエン溶液 10 ミリリットル (1.0 M, 1 mmol)、THF 200 ミリリットルを加えた。ここに常法により調製したフェニルマグネシウムブロミド 250 ミリリットル (2.0 M, THF) を室温で滴下した後、昇温して一晩加熱撹拌した。反応終了後、反応液を氷水冷却して析出物を濾取し、メタノール 100 ミリリットル、アセトン 50 ミリリットルの順番で洗浄し、中間体 j 15.6 g (収率 51%) を得た。

#### 中間体 k の合成

アルゴン気流下、500 ミリリットル三口フラスコ中に、中間体 j 15.3 g (50 mmol)、*N*-ブロモスクシンイミド 9 g (50 mmol)、2, 2'-アゾビスイソブチルニトリル 0.41 g (5 mmol)、DMF 200 ミリリットルを加え、110℃で 4 時間撹拌した。反応終了後、不溶物を濾別し、濾液をロータリーエバポレーターにて減圧濃縮した。得られた粗結晶をカラムクロマトグラフ(シリカゲル、展開溶媒: 塩化メチレン)にて精製し、中間体 k 11.5 g (収率 60%) を得た。

#### 【0049】中間体 M の合成

アルゴン気流下、冷却管付き 300 ミリリットル三口フラスコ中に、中間体 k 11.5 g (30 mmol)、アリニン 9.3 g (0.1 mol)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム 0.8 g (1.5 mol%)、トリ-*o*-トルイルホスフィン 0.54 g (3 mol%)、*t*-ブトキシナトリウム 5.7 g (60 mmol)、乾燥トルエン 100 ミリリットルを加えた後、100℃にて一晩加熱撹拌した。反応終了後、析出した結晶を濾取し、メタノール 100 ミリリットルにて洗浄し、中間体 M 10.7 g (収率 90%) を得た。

#### 化合物 (A-9) の合成

アルゴン気流下、冷却管付き 300 ミリリットル三口フラスコ中に、中間体 i 3.5 g (10 mmol)、中間体 M 8.0 g (20 mmol)、トリス(ジベンジリデ

\* 定された (収率 80%)。

#### 【0048】合成例 6 (化合物 (A-9))

中間体 j、中間体 k 及び中間体 M の反応経路を以下に示す。

#### 【化 20】

ンアセトン)ジパラジウム 0.27 g (1.5 mol%)、トリ-*o*-トルイルホスフィン 0.18 g (3 mol%)、*t*-ブトキシナトリウム 1.9 g (20 mmol)、乾燥トルエン 100 ミリリットルを加えた後、100℃にて一晩加熱撹拌した。反応終了後、析出した結晶を濾取し、メタノール 100 ミリリットルにて洗浄し、黄色粉末 4.9 g を得た。このものは、NMR、IR 及び FD-MS の測定により、化合物 (A-9) と同定された (収率 50%)。

#### 【0050】実施例 1

25 mm × 75 mm × 1.1 mm 厚の ITO 透明電極付きガラス基板(ジオマティック社製)をイソプロピルアルコール中で超音波洗浄を 5 分間行なった後、UV オゾン洗浄を 30 分間行なった。洗浄後の透明電極ライン付きガラス基板を真空蒸着装置の基板ホルダーに装着し、まず透明電極ラインが形成されている側の面上に、前記透明電極を覆うようにして膜厚 60 nm の N, N'-ビス(N, N'-ジフェニル-4-アミノフェニル)-N, N'-ジフェニル-4, 4'-ジアミノ-1, 1'-ビフェニル膜(以下、TPD 232 膜)を成膜した。この TPD 232 膜は、正孔注入層として機能する。次に、TPD 232 膜上に膜厚 20 nm の上記した正孔輸送性化合物 (A-2) を成膜した。この化合物 (A-2) 膜は正孔輸送層として機能する。さらに、化合物 (A-2) 膜上に膜厚 40 nm のトリス(8-キノリン)アルミニウム膜(以下、Alq 膜)を成膜した。この Alq 膜は、発光層として機能する。その後 Li (Li 源: サエスゲッター社製)と Alq を二元蒸着させ、電子注入層(陰極)として Alq: Li 膜を膜厚 20 nm で形成した。この Alq: Li 膜上に金属 Al を蒸着させ金属陰極を形成し有機 EL 素子を作製した。この素子は直流電圧 6 V で発光輝度 153 cd/m<sup>2</sup>、最大発光輝度 50000 cd/m<sup>2</sup>、発光効率 3.2 cd/A の青色発光が得られた。また、耐熱保存試験として、100℃の環境で 500 時間保存した。試験前と同様に直流電圧 6 V を印加したところ、初期の輝度に対し 98% の輝度を示し、輝度保持率 98% であった。

#### 【0051】実施例 2 ~ 7

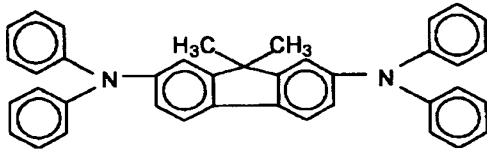
実施例 1 において、化合物 (A-2) の代わりに表 1 に

示す化合物を使用したことを除き同様にして、有機EL素子を作製し、直流電圧6Vで、発光輝度、発光効率を測定し、発光色を観察し、さらに耐熱性テストとして85℃の温度下に500時間保存した後に、初期輝度からの輝度保持率を測定した。その結果を表1に示す。

#### 【0052】比較例1

実施例1において、化合物(A-2)の代わりに、下記化合物TPAF（ガラス転移温度100℃未満）

#### 【化21】



10

＊  
表 1

	化合物の種類	電圧(V)	発光輝度(cd/m <sup>2</sup> )	発光効率(cd/A)	発光色	輝度保持率(%)
実施例2	(B-1)	6	130	3.5	緑	98
実施例3	(B-2)	6	131	3.7	緑	96
実施例4	(B-3)	6	155	3.7	緑	99
実施例5	(B-4)	6	310	3.8	緑	105
実施例6	(A-2)	6	320	4.1	緑	101
実施例7	(A-9)	6	260	4.0	緑	96
比較例1	TPAF	5	150	2.5	緑	56

【0054】表1に示したように、本発明の新規アリールアミン化合物を利用した有機EL素子は、発光輝度、発光効率が高く、耐熱性に優れている。これは、本発明の新規アリールアミン化合物のガラス転移温度が100℃以上と高く、発光層と相互作用しないためである。

#### 【0055】実施例8

25mm×75mm×1.1mm厚のITO透明電極付きガラス基板（ジオマテック社製）をイソプロピルアルコール中で超音波洗浄を5分間行なった後、UVオゾン洗浄を30分間行なった。洗浄後の透明電極ライン付きガラス基板を真空蒸着装置の基板ホルダーに装着し、まず透明電極ラインが形成されている側の面上に、前記透明電極を覆うようにして膜厚60nmのTPD232膜を成膜した。このTPD232膜は、正孔注入層として機能する。次に、TPD232膜上に膜厚20nmの上記した正孔輸送性化合物（B-4）を成膜した。この化合物（B-4）膜は正孔輸送層として機能する。さらに、膜厚40nmのAlq及びルブレンを重量比30：1で蒸着し成膜した。この膜は、発光層として機能する。この膜上に膜厚20nmのAlq膜を成膜した。このAlq膜は、電子注入層として機能する。その後Li（Li源：サエスケッター社製）とAlqを二元蒸着させ、電子注入層（陰極）としてAlq：Li膜を形成し

た。このAlq：Li膜上に金属Alを蒸着させ金属陰極を形成し有機EL素子を作製した。この素子は直流電圧6Vで発光輝度250cd/m<sup>2</sup>、最大発光輝度98000cd/m<sup>2</sup>、発光効率9.5cd/Aと極めて発光効率が高い黄色発光が得られた。また、初期輝度を1000cd/m<sup>2</sup>として定電流駆動して寿命試験を行ったところ半減寿命6900時間と極めて長かった。以上ことから、本発明の新規アリールアミン化合物は、正孔輸送性の化合物として極めて優れている。

#### 【0056】比較例2

実施例8において、上記化合物（B-4）を上記化合物TPAFに変えた以外は同様にして有機EL素子を作製した。この素子は、初期輝度を1000cd/m<sup>2</sup>として定電流駆動して寿命試験を行ったところ、半減寿命750時間と短かった。

#### 【0057】

【発明の効果】以上、詳細に説明したように、本発明の新規アリールアミン化合物を利用した有機エレクトロルミネッセンス素子は、高輝度で、耐熱性が高く、長寿命で、正孔輸送性が優れ高発光効率である。このため、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、壁掛テレビの平面発光体やディスプレイのバックライト等の光源として有用である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

H 0 5 B 33/22

識別記号

F I

H 0 5 B 33/22

テーマコード(参考)

D